

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年4月19日 (19.04.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/043701 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/12 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01) C08L 67/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/320800
- (22) 国際出願日: 2006年10月12日 (12.10.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2005-298996
2005年10月13日 (13.10.2005) JP
特願 2005-314641
2005年10月28日 (28.10.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊井 淑子 (KUMAI, Toshiko) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 塩飽 俊雄 (SHIWAKU, Toshio) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP). 渡辺 一史 (WATANABE, Kazufumi) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 古谷 聡, 外 (FURUYA, Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町2-17-8 浜町花長ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE RESIN COMPOSITION FOR USE IN INJECTION MOLDING

(54) 発明の名称: 射出成形用液晶性樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a liquid crystalline resin composition which retains mechanical properties inherent in a liquid crystalline resin (particularly, fluidability and elastic modulus) and also has improved surface impact strength. The liquid crystalline resin composition can be produced by melt-kneading a liquid crystalline resin (A) or a resin composition comprising the liquid crystalline resin (A) and a specific inorganic filler (C) together with a component (B), wherein the component (B) is an olefin copolymer (1B) composed of an α -olefin and an α, β -unsaturated acid glycidyl ester or a styrene copolymer (2B) composed of a styrene and an α, β -unsaturated acid glycidyl ester, and the component (1B) is used in an amount of 0.2 to 0.7% by weight in terms of the glycidyl ester component and the component (2B) is used in an amount of 0.1 to 1.1% by weight in terms of the glycidyl ester component, both relative to the amount of the liquid crystalline resin (A) or the resin composition.

(57) 要約: 本発明は、液晶性樹脂が有する機械的物性、特に流動性、弾性率を保持し、面衝撃強度が改善された液晶性樹脂組成物を提供する。詳しくは、(A)液晶性樹脂あるいは(A)液晶性樹脂と(C)特定の無機充填剤からなる樹脂組成物に対して、(B)成分として、(1B) α -オレフィンと α, β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるオレフィン系共重合体をグリシジルエステル成分が0.2~0.7重量%となるように、または(2B)スチレン類と α, β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるスチレン系共重合体をグリシジルエステル成分が0.1~1.1重量%となるように熔融練して得る。

WO 2007/043701 A1

明細書

射出成形用液晶性樹脂組成物

技術分野

本発明は、電気・電子機器部品、携帯電話の筐体、自動車外板等として有用な優れた面衝撃強度を有する新規な射出成形用液晶性樹脂組成物に関する。

背景技術

液晶性ポリエステル樹脂に代表される液晶性樹脂は、優れた機械的強度、耐熱性、耐薬品性、電氣的性質等をバランス良く有するため高機能エンジニアリングプラスチックとして広く利用されている。しかし、液晶性樹脂は、成形時の分子配向により、シャルピー試験においては高い衝撃強度を示すが、落錘衝撃等の面衝撃強度は低いことが知られている。

これまでに、液晶性樹脂の面衝撃強度を改良するためにはオレフィン系共重合体を配合する技術が各種提案されている。

例えば、JP-A 8-12862には、液晶性ポリエステル樹脂の面衝撃強度を改良するため、エチレンと炭素数3以上の α -オレフィンからなるオレフィン系共重合体に対し0.01~10重量%の不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトして得た変性エチレン系共重合体、またはエチレン、炭素数3以上の α -オレフィン及び非共役ジエンからなる共重合体に対し0.01~10重量%の不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフトして得た変性エチレン系共重合体を配合した液晶性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。

同様に、JP-A 7-316402には、 α -オレフィン類と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとからなるオレフィン系共重合体を配合した液晶性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。

しかし、何れの組成物も液晶性ポリエステル樹脂の面衝撃強度を十分に改善するものではなく、また反応性オレフィン系共重合体の過度の添加により本来液晶

性ポリエステル樹脂の持つ流動性、弾性率が損なわれ、薄肉射出成形品へは使用が困難である。

発明の開示

本発明は、液晶性樹脂が有する機械的物性、特に流動性、弾性率を保持し、面衝撃強度が改善された液晶性樹脂組成物の提供する。

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、液晶性樹脂(A)に、特定のオレフィン系共重合体(1B)または特定のスチレン系共重合体(2B)であるB成分を、場合により特定の無機充填剤(C)を特定量配合し、熔融混練した場合にのみ、優れた面衝撃強度と流動性、弾性率を満足する樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、(A)液晶性樹脂に対して、(B)成分として、(1B) α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるオレフィン系共重合体をグリシジルエステル成分が0.2~0.7重量%となるように、または(2B)スチレン類40~98重量%、 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル20~2重量%、他のビニルモノマー0~40重量%よりなるスチレン系共重合体をグリシジルエステル成分が0.1~1.1重量%となるように、熔融混練してなることを特徴とする射出成形用液晶性樹脂組成物である。

さらに本発明は、(A)液晶性樹脂100重量部及び(C)平均繊維径15 μ m以下、平均繊維長100 μ m以下の繊維状充填剤、最大粒子径20 μ m以下、アスペクト比3~8の板状充填剤、平均粒子径0.2~2 μ mの粉粒状充填剤から選ばれる1種又は2種以上の無機充填剤1~100重量部からなる樹脂組成物に対して、(B)成分として、(1B) α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるオレフィン系共重合体をグリシジルエステル成分が0.2~0.7重量%となるように、または、(2B)スチレン類40~98重量%、 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル20~2重量%、他のビニルモノマー0~40重量%よりなるスチレン系共重合体をグリシジルエステル成分が0.1~1.1重量%となるように、熔融混練してなることを特徴とする射出成形用液晶性樹脂組成物を提供する。

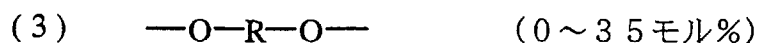
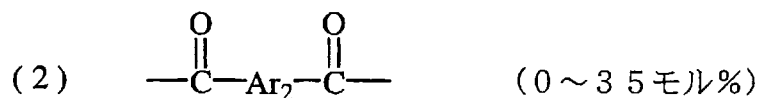
また、本発明は、上記液晶性樹脂組成物を射出成形することによって得られる肉厚 2 mm 以下の射出成形品と上記液晶性樹脂組成物を射出成形することによって得られる筐体を提供する。

発明の詳細な説明

本発明の射出成形用液晶性樹脂組成物は、従来の液晶性樹脂組成物に比べて飛躍的に面衝撃強度が向上し、且つ剛性、流動性に優れるため、携帯電話、デジタルカメラ等の外装部品等、各種分野で使用可能な射出成形品を提供することができる。

以下、本発明組成物の構成成分について詳しく説明する。本発明に使用する液晶性樹脂(A)は熔融時に光学的異方性を示すネマチック液晶性樹脂であり、本発明において耐熱性と易加工性を併せ持つ上で不可欠な要素である。熔融異方性の性質は直交偏光子を利用した慣用の偏光検査方法により確認することができる。具体的には Leitz 偏光顕微鏡を使用し Leitz ホットステージにのせた試料を熔融し、窒素雰囲気下で約 40 倍の倍率で観察することにより確認できる。上記光学的に異方性のポリマーは直交偏光子間に挿入したとき熔融静止液状態であっても偏光は透過する。

本発明に用いられる液晶性樹脂(A)は、好ましくは下記一般式(1)よりなる芳香族ヒドロキシカルボン酸基を少なくとも 30 モル%以上含有する芳香族ポリエステルであり、他の一般式(2)で示すジカルボン酸基と一般式(3)で示すジオールからなる繰り返し単位を夫々 35 モル%以下で含有した芳香族ポリエステルも含まれる。



本発明に好ましく使用される液晶性ポリエステルの主たる繰返し単位を構成する(1)式の $-Ar_1-$ はフェニレン基及び／又はナフタレン基より成り、これらの芳香族ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル形成性化合物の重縮合によって得られる。かかる芳香族ヒドロキシカルボン酸化合物の例を示せば、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、7-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)安息香酸の如き芳香族ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル形成性化合物が挙げられ、1種又は2種以上の混合物であってもよい。特に(1)式構成単位としては4-ヒドロキシ安息香酸基を主とし、一部ヒドロキシナフトエ酸基を含むものが好ましい。特に使用するポリエステルの構成単位として後述の(2)式構成単位が存在、又は極めて少ない場合には(1)式構成単位が上記2種よりなることが特に成形性の点で好ましい。

次に本発明に好ましく使用されるポリエステル(A)を構成する(2)式の $-Ar_2-$ はフェニレン基、ナフタレン基、ジフェニレン基であり、又液晶性を保持する範囲で脂肪族基であってもよい。又、(3)式の $-R-$ はフェニレン基、ナフタレン基、ビフェニレン基等であり、炭素数2~8の脂肪族基であってもよい。(2)式及び(3)式構成単位は、原料としてジカルボン酸($HOO-C-Ar_2-COOH$)又はそのエステル形成性化合物及びジオール($HO-R-OH$)より形成され、かかる酸成分とジオール成分を前記芳香族ヒドロキシカルボン酸又はそのエステル形成性化合物と共に重縮合反応することにより導入される。(2)式単位を構成するためのジカルボン酸成分としてはテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルカルボン酸等、公知の芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性化合物が挙げられる。又、(3)式単位を構成するためのジオールとしては、ハイドロキノン、核置換ハイドロキノン、4,4'-ビフェノール、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノールA等の公知の芳香族ジオール、或いは脂肪族ジオール、例えばエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールから成る1種又は2種以上を用いることが出来る。

本発明に好ましく使用される液晶性ポリエステル(A)は(1)式構成単位が少なくとも30モル%以上、(2)式及び(3)式単位が夫々35モル%以下であり、好ましくは

(1)式 40%以上、(2)式及び(3)式単位が夫々30%以下、更に好ましくは(1)式 50%以上、(2)式及び(3)式単位が夫々25%以下である。尚、本発明に使用される液晶性樹脂(A)は更に上記(1)式及び(2)、(3)式以外に、熔融時に液晶性を示す範囲内でエーテル結合やアミド結合を持つモノマー成分を導入してもよく、又、液晶性を保持する範囲内で、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、4-ヒドロキシイソフタル酸の様な多官能性エステル形成モノマーや、スルホイソフタル酸ナトリウム、パラヒドロキシエチルフェニルスルホン酸ナトリウムのようなイオン性基を持つエステル形成性モノマーを導入したのもよい。特に好ましい液晶性ポリエステル樹脂(A)としては、4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から成る共重合芳香族ポリエステル、及び更にこれ以外にテレフタル酸、イソフタル酸よりなる酸成分と、ハイドロキノン、4,4'-ビフェノール、エチレングリコールよりなるジオール成分との組合せモノマーを共重合して得られる芳香族コポリエステルである。

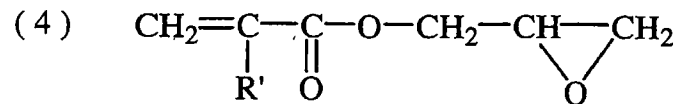
本発明に用いられる液晶性熱可塑性樹脂(A)の調製は、上記のモノマー化合物から直接重合法やエステル交換法を用いて公知の方法で行うことができるが、通常は熔融重合法やスラリー重合法等が用いられる。エステル形成能を有する上記化合物類はそのままの形で重合に用いても良く、又、重合の前段階で前駆体から該エステル形成能を有する誘導体に変性されたものでもよい。これらの重合に際しては種々の触媒の使用が可能であり、代表的なものはジアルキル錫酸化物、ジアルキル錫酸化物、2酸化チタン、アルコキシチタンけい酸塩類、チタンアルコール類、カルボン酸のアルカリ及びアルカリ土類金属塩類、BF₃の如きルイス酸塩等があげられる。触媒の使用量は一般にはモノマーの全重量に基いて約0.001乃至1重量%、特に約0.01乃至0.2重量%が好ましい。これらの重合方法により製造されたポリマーは更に必要があれば、減圧又は不活性ガス中で加熱する固相重合により分子量の増加を図ることができる。本発明で使用する液晶性樹脂(A)の熔融粘度は特に限定する必要はなく、射出成形可能なものであれば何れにても良い。一般には成形温度での熔融粘度が剪断速度 1000sec⁻¹で10MPa以上600MPa以下のものが使用可能である。しかし、それ自体あまり高粘度のものは流動性が非常に

悪化するため好ましくない。尚、上記液晶性樹脂(A)は2種以上の液晶性樹脂の混合物であっても良い。

次に、本発明における(B)成分を説明する。

本発明における(1B)成分のオレフィン系共重合体は、基体液晶性樹脂(A)に配合して面衝撃強度を著しく改善する効果を奏するものである。かかる(1B)成分のオレフィン系共重合体とは、 α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるものである。

かかる(1B)成分の α -オレフィンとしては、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン等が挙げられるが、中でもエチレンが好ましく用いられる。また、(1B)成分のもう一つの構成成分である α , β -不飽和酸のグリシジルエステルは下記一般式(4)で示されるものである。



(式中、R' は水素又は低級アルキル基である。)

α , β -不飽和酸のグリシジルエステルユニットは、例えばアクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、エタクリル酸グリシジルエステル、イタコン酸グリシジルエステル等であるが、特にメタクリル酸グリシジルエステルが好ましい。

本発明で用いる(1B)オレフィン系共重合体は、本発明を損なわない範囲で上記2成分以外に第3成分としてアクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸等のオレフィン系不飽和エステルの1種又は2種以上を、上記2成分100重量部に対し0~48重量部含有しても良い。

本発明の特徴の一つは、組成物中の(1B)オレフィン系共重合体のグリシジルエステル成分比率を特定範囲に規制したことにある。即ち、総添加グリシジルエステルが0.2重量%未満あるいは0.7重量%を超える場合、面衝撃強度の改善効果が得られないため、(1B)成分のオレフィン系共重合体の配合量は総添加グリシジ

ルエステル重量%にして0.2~0.7重量%に制限される。最も好ましくは0.2~0.6重量%である。

また、(1B)成分のオレフィン系共重合体中の α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル含有量が低すぎる場合、面衝撃強度の改善のためには(1B)成分を多量に添加する必要が生じ、剛性（弾性率）が低下する。そのため、(1B)成分のオレフィン系共重合体中の α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル含有量は2重量%以上を必要とする。

一方、(1B)成分のオレフィン系共重合体中の α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル含有量が13重量%を超えると面衝撃強度の改善効果が低下する。

そのため、(1B)成分のオレフィン系共重合体中の α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル含有量は2~13重量%であり、 α -オレフィン87~98重量%、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル13~2重量%の比率のオレフィン系共重合体が好ましい。

組成物中の総添加グリシジルエステルを0.2~0.7重量%にするためには、例えば、(A)液晶性樹脂97.5~92重量%に対し、(1B) α -オレフィン87~98重量%、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル13~2重量%よりなるオレフィン系共重合体2.5~8重量%の比率が好ましい。

本発明の(1B)成分であるオレフィン系共重合体は、各成分のモノマーをラジカル重合触媒を用いて通常のラジカル重合法により容易に調製することができる。より具体的には、通常、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルをラジカル発生剤の存在下、500~4000気圧、100~300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる方法により製造できる。また、 α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル及びラジカル発生剤を混合し、押出機の中で熔融グラフト共重合させる方法によっても製造できる。

また、本発明の射出成形用液晶性樹脂組成物に、成形品の機械的物性、特に強度と剛性を付与するには、特定の繊維状充填剤、板状充填剤、粉粒状充填剤を併用する必要があり、

(A) 液晶性樹脂 100重量部及び

(C) 平均繊維径 $15\mu\text{m}$ 以下、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 以下の繊維状充填剤、最大粒子径 $20\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比 3~8 の板状充填剤、平均粒子径 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ の粉粒状充填剤から選ばれる 1 種又は 2 種以上の無機充填剤 1~100 重量部からなる樹脂組成物に対して、

(1B) α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるオレフィン系共重合体をグリシジルエステル成分が 0.2~0.7 重量%となるように熔融混練する必要がある。

即ち、(A) 液晶性樹脂及び(C) 無機充填剤からなる樹脂組成物に対し、総添加グリシジルエステルが 0.2 重量%未満あるいは 0.7 重量%を超える場合、面衝撃強度の改善効果が得られないため、(1B) 成分のオレフィン系共重合体の配合量は、(A) 液晶性樹脂及び(C) 無機充填剤からなる樹脂組成物に対し総添加グリシジルエステル重量%にして 0.2~0.7 重量%、好ましくは 0.2~0.6 重量%である。

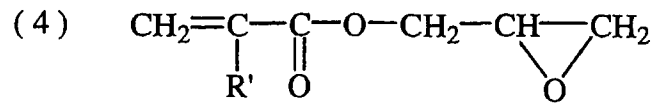
上記記載した通りの理由により、(A) 液晶性樹脂及び(C) 無機充填剤からなる樹脂組成物に対し、(1B) α -オレフィン 87~98 重量%、 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル 13~2 重量%よりなるオレフィン系共重合体を 2.5~8 重量%の比率で配合するのが好ましい。

上記記載した通り、(1B) α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるオレフィン系共重合体は、第 3 成分を含有しても良いことは言うまでもない。

次に、本発明における(2B)成分のスチレン系共重合体は、基体液晶性樹脂(A)に配合して面衝撃強度を著しく改善する効果を奏するものである。かかる(2B)成分のスチレン系共重合体とは、スチレン類 40~98 重量%と α , β -不飽和酸のグリシジルエステル 20~2 重量%よりなるものである。

かかる(2B)成分の構成成分であるスチレン類としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ブロム化スチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられるが、スチレンが好ましく用いられる。

また、かかる(2B)成分の構成成分である α , β -不飽和酸のグリシジルエステルは下記一般式(4)で示されるものである。



(式中、R' は水素又は低級アルキル基である。)

α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルユニットは、例えばアクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、エタクリル酸グリシジルエステル、イタコン酸グリシジルエステル等であるが、特にメタクリル酸グリシジルエステルが好ましい。

本発明で用いる(2B)スチレン系共重合体は、上記2成分以外に第3成分として他のビニルモノマーを1種以上使用して共重合した多元共重合体であってもよい。第3成分として好適なものは、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸等のオレフィン系不飽和エステルの1種又は2種以上であり、これらを40重量%以下導入した多元共重合体は面衝撃強度改善において好ましい。

本発明の特徴の一つは、組成物中の(2B)スチレン系共重合体のグリシジルエステル成分比率を特定範囲に規制したことにある。即ち、総添加グリシジルエステルが0.1重量%未満あるいは1.1重量%を超える場合、面衝撃強度の改善効果が得られないため、(2B)成分のスチレン系共重合体の配合量は総添加グリシジルエステル重量%にして0.1~1.1重量%に制限される。好ましくは0.2~1.1重量%である。より好ましくは、0.2~0.8重量%である。

また、(2B)成分のスチレン系共重合体中の α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル含有量が低すぎる場合、所期の効果を得るためには(2B)成分を多量に添加する必要が生じ、弾性率は向上するが、面衝撃強度が低下してしまう。そのため、(2B)成分のスチレン系共重合体中の α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル含有量は2重量%以上を必要とする。

一方、(2B)成分のスチレン系共重合体中の α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル含有量が20重量%を超えると面衝撃強度の改善効果が低下する。

そのため、(2B)成分のスチレン系共重合体中の α 、 β -不飽和酸のグリシジル

エステル含有量は2~20重量%であり、スチレン類80~98重量%、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル20~2重量%の比率のスチレン系共重合体が好ましい。

組成物中の総添加グリシジルエステルを0.1~1.1重量%にするためには、例えば、(A)液晶性樹脂98~85重量%に対し、(2B)スチレン類80~98重量%、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル20~2重量%よりなるスチレン系共重合体2~15重量%の比率が好ましく、より好ましくは4~15重量%、特に4~9重量%が好ましい。

本発明の(2B)成分であるスチレン系共重合体は、各成分のモノマーをラジカル重合触媒を用いて通常ラジカル重合法により容易に調製することができる。より具体的には、通常、スチレン類と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルをラジカル発生剤の存在下、500~4000気圧、100~300°Cで適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる方法により製造できる。また、スチレン類と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル及びラジカル発生剤を混合し、押出機の中で熔融グラフト共重合させる方法によっても製造できる。

また、本発明の射出成形用液晶性樹脂組成物に、成形品の機械的物性、特に強度と剛性を付与するには、特定の繊維状充填剤、板状充填剤、粉粒状充填剤を併用する必要がある、

(A)液晶性樹脂100重量部及び

(C)平均繊維径15 μ m以下、平均繊維長100 μ m以下の繊維状充填剤、最大粒子径20 μ m以下、アスペクト比3~8の板状充填剤、平均粒子径0.2~2 μ mの粉粒状充填剤から選ばれる1種又は2種以上の無機充填剤1~100重量部からなる樹脂組成物に対して、

(2B)スチレン類40~98重量%、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル20~2重量%、他のビニルモノマー0~40重量%よりなるスチレン系共重合体をグリシジルエステル成分が0.1~1.1重量%となるように熔融混練する必要がある。

即ち、(A)液晶性樹脂及び(C)無機充填剤からなる樹脂組成物に対し、総添加グリシジルエステルが0.1重量%未満あるいは1.1重量%を超える場合、面衝撃強度の改善効果が得られないため、(2B)成分のスチレン系共重合体の配合量は、(A)

液晶性樹脂及び(C)無機充填剤からなる樹脂組成物に対し総添加グリシジルエステル重量%にして0.1~1.1重量%、好ましくは0.2~1.1重量%、より好ましくは0.2~0.8重量%である。

上記記載した通りの理由により、(A)液晶性樹脂及び(C)無機充填剤からなる樹脂組成物に対し、(2B)スチレン類80~98重量%、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル20~2重量%よりなるスチレン系共重合体を2~15重量%、より好ましくは4~15重量%、特に4~9重量%の比率で配合するのが好ましい。

上記記載した通り、(2B)スチレン類と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるスチレン系共重合体は、第3成分を含有しても良いことは言うまでもない。

繊維状充填剤としては平均繊維径 $15\mu\text{m}$ 以下、平均繊維長 $100\mu\text{m}$ 以下のものを用いられる。チョップドストランドのガラス繊維のような平均繊維長が $100\mu\text{m}$ を超えるものは面衝撃強度を低下させる。かかる繊維状充填剤としては、ガラスやカーボンのミルドファイバー、アスベスト繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質があげられる。本発明に用いる最も好ましい繊維状充填剤は、平均繊維径 $0.2\sim0.7\mu\text{m}$ 、平均繊維長 $10\sim30\mu\text{m}$ のものである。

板状充填剤としては最大粒子径 $20\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比 $3\sim8$ のものを用いられる。最大粒子径が $20\mu\text{m}$ を超えたり、アスペクト比が3未満あるいは8を超えるものは面衝撃強度を低下させることがある。かかる板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。本発明に用いる最も好ましい板状充填剤は、平均粒子径が $3\sim12\mu\text{m}$ 、最大粒子径が $8\sim15\mu\text{m}$ 、アスペクト比が $3\sim8$ のものである。

粉粒状充填剤としては平均粒子径 $0.2\sim2\mu\text{m}$ のものを用いられる。平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 未満あるいは $2\mu\text{m}$ を超えるものは面衝撃強度を低下させることがある。かかる粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレ

一、珪藻土、ウォラストナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。本発明に用いる最も好ましい粉粒状充填剤は、平均粒子径が $0.2\sim 1\mu\text{m}$ のものである。

これら無機充填剤は1種又は2種以上を併用することができる。繊維状充填剤と板状充填剤または粉粒状充填剤の併用は、成形品の機械的強度と寸法精度等を兼備する上で好ましい組合せであり、特に弾性率の向上に有効である。

無機充填剤(C)の配合量は、特に制限されないが、(A)液晶性樹脂100重量部に対し1~100重量部であることが望ましい。

本発明の液晶性樹脂組成物には、一般に合成樹脂に添加される公知の物質、すなわち酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、離型剤、および結晶化促進剤、結晶核剤等も要求性能に応じ適宜添加することができる。

本発明の組成物の調製は、上記(A)、(B)、(C)成分を添加配合して熔融混練処理し、場合によってはその他の所望成分をも配合して熔融混練し、次いで射出成形に供される。かかる各成分の熔融混練は1軸又は2軸押出機を使用して一旦ペレット化した後、射出成形に供するのが一般的である。

本発明の液晶性樹脂組成物は、電気・電子機器部品、携帯電話の筐体、自動車外板等の射出成形品に好適に利用される。特に、薄肉成形性に優れているので、筐体等の肉厚2mm以下の射出成形品に有効である。

図面の簡単な説明

図1は、落錘試験に用いた先端が半球状の治具を示す図である。

実施例

以下に実施例をもって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。使用した各成分は以下のものである。

製造例 1 (全芳香族ポリエステル液晶樹脂 (成分(A)) の合成)

p-ヒドロキシ安息香酸 345 重量部 (73 モル%)、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸 175 重量部 (27 モル%)、酢酸カリウム 0.02 重量部、無水酢酸 350 重量部を、攪拌機及び留出管を備えた反応器に仕込み、十分に窒素置換した後、常圧下で 150°C まで温度を上げ、攪拌を開始した。150°C で 30 分攪拌し、更に徐々に温度を上昇させ、副生する酢酸を留去した。温度が 300°C に達したところで、徐々に反応器を減圧し、5 Torr (即ち 665 Pa) の圧力で 1 時間攪拌を続け、目標の攪拌トルクに達した時点で、反応器下部の排出孔を開け、窒素圧を使って樹脂をストランド状に取り出した。排出されたストランドをペレタイザーにより粒子状にした。この全芳香族ポリエステル液晶樹脂の融点は 280°C、300°C での熔融粘度は 50 Pa·s であった。

(1B) オレフィン系共重合体としては下記のものを使用した。

- ・(1B-1) 住友化学 (株) 製、Bondfast 2 C [エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (グリシジルメタクリレートを 6 重量%含有)]
- ・(1B-2) 住友化学 (株) 製、Bondfast E [エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (グリシジルメタクリレートを 12 重量%含有)]
- ・(1B-3) アトフィナジャパン (株) 製、LOTADAR AX8840 [エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (グリシジルメタクリレートを 8 重量%含有)]

(C) 無機充填剤としては下記のものを使用した。

- ・(C-1) シリカ [アドマテックス (株) 製、アドマファインシリカ SOC-2 (平均粒子径 0.5 μm)]
- ・(C-2) タルク [松村産業 (株) 製、クラウンタルク PP (最大粒子径 11 μm、平均アスペクト比 6)]
- ・(C-3) チタン酸カリウム繊維 [大塚化学 (株) 製、ティスモ N-102 (平均繊維径 0.3~0.6 μm、平均繊維長 10~20 μm)]
- ・(C-4) ガラス長繊維製品 [旭ファイバーグラス (株) 製、グラスロン・チョップドストランド CS03JA416 (平均繊維径 10 μm、チョップドストランド長 3 mm)]

実施例 1～4、比較例 1～6

上記(A)、(1B)、(C)成分を表 1-1、1-2 に示す割合で二軸押出機（（株）日本製鋼所製 TEX 30 α 型）を用いてシリンダー温度 300°C にて熔融混練し、樹脂組成物のペレットを得て、射出成形に供し、評価した。落錘衝撃試験用試験片としては、ファナック社製 Roboshot α -100iA 成形機を用い、シリンダー温度 300°C、金型温度 80°C の条件で 0.7mm 厚の平板を成形した。ISO 曲げ試験用試験片としては、日鋼 J75SSII-A 成形機を用い、シリンダー温度 300°C、金型温度 90°C の条件で成形した。

尚、特性値の評価に用いた測定法は以下の通りである。

[熔融粘度]

キャピラリー式レオメーター（東洋精機製キャピログラフ 1 B ピストン径 10mm）により、温度 T 1（樹脂の融点 + 20°C）、剪断速度 1000sec^{-1} の条件での見掛けの熔融粘度を ISO 11443 に準拠して測定した。測定には、内径 1mm、長さ 20mm のオリフィスを用いた。

[ISO 曲げ強度及び弾性率]

ISO 178 に準拠して測定した。

[打ち抜き試験]

オリエンテック製テンシロン UTA-50kN 試験機で 0.7mm 厚の平板試験片を用いて打ち抜き試験を行った。先端直径 16mm の半球状打ち抜き治具を用い、試験速度 $100\text{mm}/\text{min}$ で試験を行った。

[落錘試験]

固定した平板試験片中央部に、図 1 に示す先端が半球状（球直径、12mm）の治具をのせ、この治具の上に任意の重さの重錘を任意の高さから落下させ、試験片が破壊するかを確認した。

以下の計算式に基づき、50%破壊エネルギーを算出した。

錘を落とす高さは 1 cm 間隔で変化させ、50%の試験片が破壊する高さ（50%破壊高さ）を求めた。求められた 50%破壊高さより下式により 50%破壊エネルギーを求めた。

50%破壊エネルギー (E / (J)) = (錘の質量 (kg)) × (重力加速度
(9.80665m/s²)) × (50%破壊高さ (m))

結果を表1-1、1-2に示す。

実施例2-1～2-8、比較例2-1～2-3

上記(A)、下記(2B)、上記(C)成分を表2-1、2-2に示す割合で使用した以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物のペレットを得て、実施例1と同様にして評価した。結果を表2-1、2-2に示す。

(2B) スチレン系共重合体としては下記のものを使用した。

- ・ (2B-1) 日本油脂 (株) 製、マーブルーフG1005S [スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (グリシジルメタクリレートを43重量%含有)]
- ・ (2B-2) 日本油脂 (株) 製、マーブルーフG1010S [スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 (グリシジルメタクリレートを84重量%含有)]

表 1 - 1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
組成	成分(A) 重量%	95	95	95	100	98	85
	成分(1B) 重量%	1B-1 5	1B-2 5	1B-3 5	—	1B-1 2	1B-1 15
GMA(重量%)		0.3	0.6	0.4	—	0.12	0.9
溶融粘度(Pa·s)		104	130	110	50	80	284
ISO曲げ強度(MPa)		123	124	122	150	128	116
ISO曲げ弾性率(MPa)		6502	6550	6490	7408	6540	6025
打ち抜き試験強度(MPa)		1533	1098	733	413	481	466
落錘試験(12mm) 破壊エネルギー(J)		>4.9	>4.9	>4.9	0.7	2.0	2.5

表 1 - 2

		実施例4	比較例4	比較例5	比較例6
組成	成分(A) 重量%	75	78	90	65
	成分(1B) 重量%	1B-1 5	1B-1 2	-	1B-1 5
	成分(C) 重量%	C-3 20	C-2 20	C-1 10	C-4 30
GMA(重量%)		0.3	0.12	-	0.3
溶融粘度(Pa·s)		118	74	48	198
ISO曲げ強度(MPa)		175	131	144	185
ISO曲げ弾性率(MPa)		9926	7269	7868	11734
打ち抜き試験強度(MPa)		506	303	280	204
落錘試験(12mm) 破壊エネルギー(J)		0.7	0.7	0.3	0.1

表 2 - 1

		実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	比較例 2-1	実施例 2-4	比較例 2-2	実施例 2-5
組成	成分(A) 重量%	92	95	87	98	80	100	98
	成分(2B) 重量%	2B-2 8	2B-2 5	2B-2 13	2B-1 2	2B-1 20	-	2B-2 2
GMA(重量%)		0.67	0.42	1.09	0.09	0.86	-	0.17
溶融粘度(Pa·s)		163	102	233	66	162	50	70
ISO曲げ強度(MPa)		145	139	155	139	137	150	135
ISO曲げ弾性率(MPa)		7221	6891	7768	6978	6712	7408	6584
打ち抜き試験強度(MPa)		1712	1823	1050	462	1061	413	1319
落錘試験(12mm) 破壊エネルギー(J)		2.5	3.1	2.1	1.0	1.4	0.7	1.4

表 2 - 2

		実施例 2-6	実施例 2-7	実施例 2-8	比較例 2-3
組成	成分(A) 重量%	85	75	82.5	70
	成分(2B) 重量%	2B-2 5	2B-2 5	2B-2 5	2B-2 5
	成分(C) 重量%	C-1 10	C-2 20	C-3 12.5	C-4 30
GMA(重量%)		0.42	0.42	0.42	0.42
溶融粘度(Pa·s)		76	83	107	185
ISO曲げ強度(MPa)		144	147	193	193
ISO曲げ弾性率(MPa)		7553	8744	10254	12250
打ち抜き試験強度(MPa)		316	700	452	200
落錘試験(12mm) 破壊エネルギー(J)		0.9	0.9	1.6	0.1

請求の範囲

1 (A)液晶性樹脂に対して、(B)成分として、(1B) α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるオレフィン系共重合体をグリシジルエステル成分が 0.2~0.7 重量%となるように、または(2B)スチレン類 40~98 重量%、 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル 20~2 重量%、他のビニルモノマー0~40 重量%よりなるスチレン系共重合体をグリシジルエステル成分が 0.1~1.1 重量%となるように、熔融混練してなることを特徴とする射出成形用液晶性樹脂組成物。

2 (A)液晶性樹脂 97.5~92 重量%
(1B) α -オレフィン 87~98 重量%、 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル 13~2 重量%よりなるオレフィン系共重合体 2.5~8 重量%からなる請求項1記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

3 (A)液晶性樹脂 98~85 重量%
(2B)スチレン類 40~98 重量%、 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル 20~2 重量%、他のビニルモノマー0~40 重量%よりなるスチレン系共重合体 2~15 重量%からなる請求項1記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

4 (A)液晶性樹脂 100 重量部及び
(C)平均繊維径 15 μ m 以下、平均繊維長 100 μ m 以下の繊維状充填剤、最大粒子径 20 μ m 以下、アスペクト比 3~8 の板状充填剤、平均粒子径 0.2~2 μ m の粉粒状充填剤から選ばれる 1 種又は 2 種以上の無機充填剤 1~100 重量部からなる樹脂組成物に対して、(B)成分として、
(1B) α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルよりなるオレフィン系共重合体をグリシジルエステル成分が 0.2~0.7 重量%となるように、または、
(2B)スチレン類 40~98 重量%、 α , β -不飽和酸のグリシジルエステル 20~2 重量%、他のビニルモノマー0~40 重量%よりなるスチレン系共重合体をグリシジルエステル成分が 0.1~1.1 重量%となるように、熔融混練してなることを特徴とする射出成形用液晶性樹脂組成物。

5 (A)液晶性樹脂 100 重量部及び

(C)無機充填剤 1～100 重量部からなる樹脂組成物 97.5～92 重量%

(1B) α -オレフィン 87～98 重量%、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル 13～2 重量%よりなるオレフィン系共重合体 2.5～2 重量%からなる請求項 4 記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

6 (A)液晶性樹脂 100 重量部及び

(C)無機充填剤 1～100 重量部からなる樹脂組成物 98～85 重量%

(2B)スチレン類 40～98 重量%、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル 20～2 重量%、他のビニルモノマー 0～40 重量%よりなるスチレン系共重合体 2～15 重量%からなる請求項 4 記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

7 (1B)成分が、エチレン 87～98 重量%、 α 、 β -グリシジルメタクリレート 13～2 重量%よりなるエチレン系共重合体である請求項 1、2、4 および 5 の何れか 1 項記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

8 (2B)成分が、スチレン類 80～98 重量%、 α 、 β -グリシジルメタクリレート 20～2 重量%よりなるスチレン系共重合体である請求項 1、3、4 および 6 の何れか 1 項記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

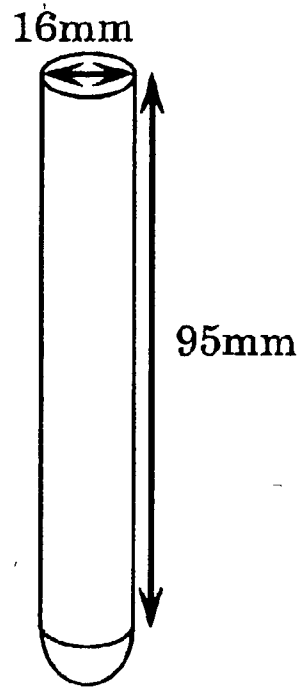
9 (1B)成分が、第 3 成分としてアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含むことを特徴とする請求項 1、2、4、5 および 7 の何れか 1 項記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

10 (2B)成分が、第 3 成分としてアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、無水マレイン酸から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含むことを特徴とする請求項 1、3、4、6 および 8 の何れか 1 項記載の射出成形用液晶性樹脂組成物。

11 請求項 1～10 の何れか 1 項記載の液晶性樹脂組成物を射出成形することによって得られる肉厚 2 mm 以下の射出成形品。

12 請求項 1～10 の何れか 1 項記載の液晶性樹脂組成物を射出成形することによって得られる筐体。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/12(2006.01) i, *B29C45/00*(2006.01) i, *C08K3/00*(2006.01) i, *C08L67/03*(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/12, *B29C45/00*, *C08K3/00*, *C08L67/03*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2005/85348 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.), 15 September, 2005 (15.09.05), Example 1; Claims & JP 2005-290370 A	1, 2, 4, 5, 7, 11, 12 3, 6, 8-10
X A	JP 10-330602 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Claims; Par. No. [0043]; example 2 (Family: none)	1, 4, 11, 12 2, 3, 5-10
X A	JP 9-249798 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 September, 1997 (22.09.97), Claims; Par. No. [0049]; example 1 (Family: none)	1, 4, 9, 11, 12 2, 3, 5-8, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 December, 2006 (14.12.06)

Date of mailing of the international search report
26 December, 2006 (26.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320800

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 8-134334 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; example 2 (Family: none)	1, 4, 5, 7, 9, 11, 12 2, 3, 6, 8, 10
X A	JP 7-304936 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 November, 1995 (21.11.95), Claims; example 3 & EP 672721 A2 & US 5767195 A	1, 11, 12 2-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L101/12(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L67/03(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L101/12, B29C45/00, C08K3/00, C08L67/03			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	WO 2005/85348 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LIMITED) 2005. 09. 15, Example1、CLAIMS & JP 2005-290370 A	1, 2, 4, 5, 7, 11, 12 3, 6, 8-10	
X A	JP 10-330602 A (住友化学工業株式会社) 1998. 12. 15, 特許請求の範囲、【0043】、実施例2 (ファミリーなし)	1, 4, 11, 12 2, 3, 5-10	
X A	JP 9-249798 A (住友化学工業株式会社) 1997. 09. 22, 特許請求の範囲、【0049】、実施例1 (ファミリーなし)	1, 4, 9, 11, 12 2, 3, 5-8, 10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 14. 12. 2006		国際調査報告の発送日 26. 12. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 辰己 雅夫	4 J 2 9 4 1
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 8-134334 A (住友化学工業株式会社) 1996. 05. 28, 特許請求の範囲、実施例 2 (ファミリーなし)	1, 4, 5, 7, 9, 11 , 12 2, 3, 6, 8, 10
X A	JP 7-304936 A (住友化学工業株式会社) 1995. 11. 21, 特許請求の範囲、実施例 3 & EP 672721 A2 & US 5767195 A	1, 11, 12 2-10